Zur Kenntnis

und

chemischen Untersuchung der Mergel

unter spezieller Berücksichtigung der

Mergelbildungen der Keuperformation.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

August Müller

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Hofbuchdruckerei von Greiner & Pfeiffer.

1893.

Zur Kenntnis

und

chemischen Untersuchung der Mergel

unter spezieller Berücksichtigung der

Mergelbildungen der Keuperformation.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

August Müller

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Hofbuchdruckerei von Greiner & Pfeiffer.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0087

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger ausgeführt.

Der leitende Gedanke bei Auswahl derselben war, einerseits zur Kenntnis der Mergel und speziell der in hiesiger Gegend sehr häufig auftretenden Keupermergel einiges beizutragen, ferner den Nachweis zu liefern, inwieweit die verschiedenen Säuren auf Mergel einwirken und somit eventuell eine neue Untersuchungsmethode für dieselben ins Leben zu rufen.

Andrerseits war man bestrebt, zu konstatieren, ob und inwieweit eben diese Mergel geeignet wären, zur Verbesserung der magern, sandigen und daher für die Landwirtschaft nicht gerade besonders geeigneten Ackerböden beizutragen und zwar als Bodenverbesserungsmaterial einerseits und als Mineraldünger andrerseits.

Wir schicken voraus, dass wir bei Behandlung unserer Arbeit auf die geologischen Verhältnisse der-

selben nicht eingehen werden, wir beschränken uns vielmehr lediglich auf die chemische Untersuchung, deren Resultate und eine vergleichende Gegenüberstellung der letzteren mit schon bekannten Mergelanalysen.

Bevor wir auf die eigentliche Behandlung unserer Arbeit eingehen, wird es wohl angebracht sein, über die Bildung von Thonen resp. Mergeln im allgemeinen einiges vorauzusschicken. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben werden wir später kurz berühren.

Die Thone resp. Mergel sind Verwitterungsprodukte von kieselsäurereichem Feldspat oder feldspathaltiger Gesteine. Die Zersetzung geht derart vor sich, dass dieselben durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser allmählich ihrer stark basischen Oxyde, namentlich derer der Alkalien und alkalischen Erden und eines Teils ihrer Kieselsäure beraubt werden. Ist die Einwirkung eine vollständige, so resultiert als letztes Produkt der Kaolin. Derselbe ist das reinste in der Natur vorkommende Thonerdesilikat.

Auf Grund von Analysen möglichst reiner Thonproben ergab die sogenannte „Thonsubstanz“ folgende Zusammensetzung:

47.05 % Kieselsäure,
39.21 % Thonerde,
13.74 % Wasser.

Das Vorkommen des Kaolins in der Natur ist

jedoch sehr selten. Gewöhnlich ist die Thonsubstanz auf die mannigfachste Weise verunreinigt, und zwar teils durch mechanisch mit ihr verbundene Substanzen, wie Sand, Eisenoxyd etc., teils sind dieselben chemisch mit ihr verbunden, können also durch Schlämmen von ihr nicht getrennt werden. Auf diese Weise entstehen dann die Abarten des Thons, welche gemeiner Thon, Lehm, Eisenthon, Mergel etc. genannt werden.

Die Mergel werden je nach ihrem Gehalt an Thon resp. Kalk-Thonmergel oder Kalkmergel genannt.

Sie entstanden nicht etwa, wie vielfach angenommen wird, durch mechanische Mischung von Thon mit Kalk etc., sondern dadurch, dass jedes einzelne Teilchen der Thonsubstanz die Lösungen dieser Substanzen so fest in sich einsog, dass dieselben auch beim Verdunsten ihres Lösungswassers mit den Thonteilchen verbunden bleiben mussten. Eine Trennung der einzelnen Bestandteile durch mechanische Mittel (Auswaschen, Schlämmen) ist sodann nicht möglich, dieselbe erfolgt vielmehr nur durch chemische Agentien.

Die Bildung von Mergellagern kann auf verschiedene Weise erfolgen, und zwar:

1) Wenn Felsarten, welche aus kalkhaltigen Mineralien bestehen, verwittern, so bildet sich an ihrer Oberfläche eine Thonrinde. Wird nun letztere immer wieder durch den Regen abgewaschen, so können

sich am Fusse der Felsen, in Thälern, Klüften etc. Mergellager bilden.

2) Wenn sich am Fusse oder in Thälern von Waldungen Thon- oder Lehmlager befinden. Das aus den Baumabfällen sich bildende kohlensäurehaltige Wasser löst nun unaufhörlich Kalk auf, welcher dann durch den Regen den Thon- oder Lehmlagern zugeführt wird.

3) Wenn Gewässer, welche aus kalkhaltigen Gebirgsgegenden kommen, beim Überfluthen ihrer Ufer auf Thon- oder Lehmlager stossen.

Die Analyse der Mergel zerfällt, wie diejenige sämtlicher durch Säuren nicht zerlegbarer alkalihaltiger Silikate, in zwei Teile, und zwar in den Aufschluss durch kohlensaures Natron-Kali zur Bestimmung der Kieselsäure, und in den durch Flusssäure resp. Fluorammonium behufs Bestimmung der Alkalien. Beim Aufschluss durch kohlensaures Natron-Kali beträgt die Menge des letzteren die drei- bis vierfache von derjenigen der angewandten Substanz. Aus letzterem Umstande ist nun leicht ersichtlich, dass durch die vier- bis fünffache Vermehrung der Substanz die Arbeit und die Zeit des Auswaschens, speziell bei dem ohnehin schon sehr schwer auszuwaschenden Niederschlag von Eisenoxyd-Thonerde-Hydrat wesentlich vergrössert werden, dass ferner in Anbetracht der Menge des angewandten kohlensauren Natronkali die wenn auch geringsten Verunreinigungen desselben das Resultat der Analyse wesent-

lich zu beeinflussen im stande sind. Die Nachteile des Flusssäure-Aufschlusses andrerseits sind die, dass derselbe ebenfalls sehr zeitraubend ist, ferner dass die bei demselben entweichenden Flusssäuredämpfe äusserst gesundheitsschädlich sind.

Man kam daher in Hinsicht auf diese Missstände auf den Gedanken, eine einfache Methode für Mergeluntersuchungen ausfindig zu machen und zwar vermittelst Einwirkung von Säuren auf die Mergel unter ev. Zuhilfenahme von höheren Temperaturen und von Druck.

Schon im Jahre 1860 führte Mitscherlich zahlreiche Aufschliessungsversuche mittelst Salzsäure und Schwefelsäure im Glasrohr an den verschiedenartigsten Mineralien aus. Er behandelte Alaunstein ($3\,Al_2O_3, K_2O, 4\,SO_3, 6\,H_2O$), welcher von conc. Salzsäure (38.5 % H Cl) nur schwach angegriffen wurde, mit der nämlichen Säure im Glasrohr während einer Stunde bei 100 Grad. Derselbe wurde zum Teil aufgeschlossen. Bei Steigerung der Temperatur trat Zertrümmerung des Glases ein. In conc. Schwefelsäure wurde derselbe beim Kochen in der Schale vollständig gelöst. Er schloss sodann eine Probe des Alaunsteins, welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) nicht mehr durch Kochen gelöst werden konnte, mit der letzteren in ein Glasrohr und setzte die Mischung eine Stunde lang einer Temperatur von 210 Grad aus.

Letztere Probe war, ebenso wie eine bei 200 Grad während zwei Stunden mit gewöhnlicher Salzsäure

behandelte, vollständig gelöst. Hieraus ist ersichtlich, dass die Auflösung nicht durch die Konzentration der Säure, sondern durch die Höhe der Temperatur und des Drucks bewirkt wurde.

Korund ($Al_2 O_3$), welcher durch verdünnte Schwefelsäure nur wenig angegriffen wurde, hatte sich in derselben bei 210 Grad nach einer Stunde vollständig gelöst. Hornblende (Ca, Mg, Fe) O, $Si O_2$, Glimmer ($R_6 Al_6 Si_6 O_{12}$), Turmalin (Al, Fe, Mn, Mg), $Si O_2$, $B_2 O_3$ wurden innerhalb zwei Stunden bei 200 Grad vollständig zerlegt. Dieselben hatte man bisher für durch Säuren unzerlegbar gehalten.

Gleich günstige Resultate erzielte er ferner bei einer grossen Anzahl Kalk, Magnesia, Eisen und alkalihaltiger Silikate.

Es kamen folgende Proben zur Untersuchung:

1) Braungelber Mergel von Malsch (Baden).
2) Graugrüner Keupermergel vom Burgberg, Erlangen } Aus dem Keupersandstein, dem sog. Bunt- oder Kellersandstein, mittlere Stufe des mittleren Keupers.*)
3) Grauer Keupermergel von Sieglitzhof, untere Grube
4) Ziegelroter Keupermergel von Sieglitzhof, untere Grube
5) Fleischroter Keupermergel von Sieglitzhof, untere Grube } Obere Stufe mittleren Keupers, der meist grellroten Lettenschiefer od. sogen. Zanclodon-Schichten.

*) C. W. v. Gümbel, Geognostische Beschreibung der fränkischen Alb (Frankenjura) mit dem anstossenden fränkischen Keuper. Kassel 1891, S. 56.

6) Fleischroter Keupermergel von Sieglitzhof, obere Grube
7) Graugrüner Keupermergel von Sieglitzhof, obere Grube
8) Hellbrauner Keupermergel von Sieglitzhof, aus Wiese neben oberer Grube

} Obere Stufe mittleren Keupers, der meist grellroten Lettenschiefer od. sogen. Zanclodon-Schichten.

Sämtliche Proben wurden vor ihrer Verwendung an der Luft getrocknet und behufs feinster Verteilung gebeutelt.

Die quantitative Untersuchung wurde folgendermassen ausgeführt:

Ungefähr ein Gramm Substanz wurde mit vier Gramm kohlensaurem Natron-Kali im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung eingedampft und zur Bestimmung der Kieselsäure bei 130 bis 140 Grad unter stetem Umrühren wiederholt so lange getrocknet, bis die Masse vollständig staubtrocken war. Dieselbe wurde sodann mit konzentrierter Salzsäure angefeuchtet, nach einstündigem Stehen mit heissem Wasser aufgenommen, die gallertige Kieselsäure auf Filter gesammelt und mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Die Fällung der Thonerde, des Eisens und der Phosphorsäure geschah nach Zusatz von Chlorammonium mittelst Ammoniak. Das Eisen wurde nach stattgefundener Reduktion durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt, die Phosphorsäure nach Fällung mit Molybdänlösung

und Wiederaufnahme mit Ammoniak als pyrophosphorsaure Ammonik-Magnesia erhalten. Die Thonerde ergab sich aus der Differenz. Der Kalk wurde nach Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und nachherigem Glühen als Calciumoxyd, die Magnesia mittelst phosphorsaurem Natron und Ammoniak nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Die Untersuchung auf Alkalien geschah bei Probe 1 und 2 durch Flusssäure-Aufschluss und zwar folgendermassen: Ein Gramm Substanz wurde in einem geräumigen Platintiegel mit wenig Wasser und sodann mit verdünnter Flusssäure angerührt. Der Tiegel wurde hierauf auf ein mässig erwärmtes Sandbad gebracht und der Inhalt unter öfterem Umrühren zum Trocknen gebracht. Nach wiederholtem Eindampfen mit Flusssäure wurde die nun klare Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behufs Verdrängung der überschüssigen Flusssäure anfangs auf dem Sandbad, später auf Asbestpappe vorsichtig eingetrocknet und zuletzt der Tiegel schwach geglüht. Nach Abscheidung von Thonerde, Eisen, Phosphorsäure, Kalk geschah die Trennung der Alkalien von Magnesia mittelst Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure etc. und zuletzt Wägen als Gesamtchloride. Das Kalium wurde als Kaliumplatinchlorid gefällt.

Bei Mergel 3 bis 8 erfolgte die Bestimmung der Alkalien derart, dass der ev. noch alkalihaltige Rück-

stand des Salzsäure-Aufschlusses durch Glühen mit Baryumhydroxyd aufgeschlossen wurde. Das Filtrat der Schmelze wurde sodann mit dem von Thonerde, Eisen, Phosphorsäure und Kalk befreiten Filtrat des Salzsäure-Aufschlusses vereinigt, hierauf wie oben weiter verfahren.

Zu den Aufschliessungen wurden Röhren aus schwer schmelzbarem Glas (Kaliglas) verwandt. — Zu den einzelnen Versuchen wurden je 20 cc Säure und ca. 1 gr Substanz verwandt. Bei kohlensäurehaltigem Material wurden die Röhren zu Vermeidung allzuhohen Drucks erst nach beendigter Kohlensäure-Entwicklung zugeschmolzen. Die Röhren hatten nach dem Zuschmelzen einen Kubikinhalt von 30 bis 40 cc.

Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

Da man eine Einwirkung der Säuren auf Glas befürchtete, wurden zunächst 20 cc conc. Salzsäure allein im Glasrohr 15 Stunden lang im Wasserbad bei 100 Grad erhitzt. Die Säure ergab nach dem Eindampfen einen Rückstand von 0.0005 gr. Derselbe verschwand beim Glühen. Es war somit erwiesen, dass eine Einwirkung der Säure auf das Glas nicht stattfand.

Es wurde nun zur weiteren Untersuchung geschritten:

I. Mergel von Malsch.

Um die Einwirkung der verschiedenen Säuren auf den Mergel zu konstatieren, wurde derselbe folgendermassen behandelt:

Rohr 1 = 1.323 gr Substanz mit 20 cc conc. HCl,
Rohr 2 = 1.159 gr Subst. + 20 cc verd. HCl (1 : 1),
Rohr 3 = 1.509 gr Subst. + 20 cc Essigsäure (40 %),
Rohr 4 = 1.222 gr Subst. + 20 cc conc. H_2SO_4.

Rohr 1, 2 und 3 wurden 15 Stunden lang bei 100°, Rohr 4 im Ölbad bei 145 bis 175° während 12 Stunden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen des Rückstandes ergab sich:

Rohr 1 = 26.075 % Rückstand
= 0.528 % Fluoride.

Nach Behandeln mit Flusssäure:

Rohr 2 = 26.596 % Rückstand
= 0.560 % Fluoride,
Rohr 3 ganz schwache Einwirkung,
Rohr 4 = 27.505 % Rückstand
1.288 % Fluoride.

Die direkte Bestimmung der Kieselsäure durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali ergab:

25.700 % SiO_2.

Die Einwirkung der conc. Salzsäure erwies sich, wie aus vorstehenden Resultaten ersichtlich, am günstigsten. Es wurde daher bei den nachfolgenden Versuchen nur noch conc. Salzsäure in Anwendung gebracht.

Die chemische Analyse des Mergels ergab:

	$Na_2CO_3 K_2CO_3$ Aufschluss %	H Fl Aufschluss %
SiO_2	25.700	—
Al_2O_3	5.004	—
Fe_2O_3	—	3.630
CaO	19.500	19.142
MgO	14.430	—
K_2O	—	1.625
Na_2O	—	8.827
P_2O_5	0.728	—
SO_3	0.637	—

Qualitativ: CO_2, Cl.

II. Keupermergel vom Burgberg.

Rohr 1 = 1.0275 gr Substanz + 20 cc conc. H Cl,
Rohr 2 = 1.004 gr Substanz + 20 cc conc. H Cl.

Rohr 1 wurde im Wasserbad, Rohr 2 im Ölbad bei 150° je 12 Stunden lang erhitzt. Es ergab sich:

	H_2O Bad %	Öl-Bad %	Natronkali-Aufschluss % SiO_2
Rückstand	63.555	60.480	60.170

Die Untersuchung der Filtrate ergab ferner:

	H_2O Bad %	Öl-Bad %	Natronkali-Aufschluss %
In HCl gelöste			
SiO_2	0.43	0.44	—
$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$	18.613	21.414	23.405
Fe_2O_3	4.561	4.670	—
CaO	0.63	0.59	—
MgO	2.62	2.63	—

Der Flusssäure-Aufschluss ergab:

K_2O = 3.142 %
Na_2O = 1.561 %
P_2O_5 = 0.723 %.

Gesamtresultat.

SiO_2 = 60.170 %
Al_2O_3 = 18.067 %
Fe_2O_3 = 4.615 %
CaO = 0.610 %
MgO = 2.625 %
K_2O 3.142 %
Na_2O = 1.561 %
P_2O_5 = 0.723 %
Glühverlust = 8.250 %
SO_3 Spuren.

Bei den bisherigen Glasrohraufschlüssen tauchten die Röhren zu $^2/_3$ ihrer Länge in das Wasser- resp. Ölbad ein. Die Röhren wurden öfters geschüttelt.

Bei den folgenden Untersuchungen befanden sich die Röhren in flachem Wasserbad liegend und demnach von Flüssigkeit vollständig umgeben. Die Röhren wurden nicht geschüttelt.

Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende:

III. Keupermergel von Sieglitzhof, untere Grube Nr. 1.

1.286 gr Substanz ergaben nach 12stündigem Behandeln im Wasserbad 63.258 % Rückstand.

	HCl Aufschluss %	Natronkali-Aufschluss %
SiO_2 resp. Rückstand	63.258	56.906
Al_2O_3	—	12.796
Fe_2O_3	—	7.790
CaO	—	2.531
MgO	—	3.679
K_2O	2.602	—
Na_2O	0.971	—
P_2O_5	—	0.560

Gesamtresultat.

SiO_2	=	56.906 %
Al_2O_3	=	12.796 %
Fe_2O_3	=	7.790 %
CaO		2.531 %
MgO	=	3.679 %
K_2O		2.602 %
Na_2O		0.971 %
P_2O_5	=	0.560 %
Glühverlust (org. Subst. CO_2, H_2O)	=	11.436 %
SO_3	=	Spuren.

IV. Sieglitzhof, untere Grube Nr. 2.

0.7522 gr Substanz wurden mit 20 cc Salzsäure 12 Stunden im H_2O Bad erhitzt. Es ergab sich:

	HCl Aufschluss %	Natronkali-Aufschluss %
SiO_2 resp. Rückstand	62.001	56.761
Al_2O_3	—	14.482
Fe_2O_3	—	8.217
CaO	—	1.325
MgO	—	2.134
K_2O	3.559	—
Na_2O	0.538	—
P_2O_5	—	0.533

Gesamtresultat.

SiO_2	= 56.761 %
Al_2O_3	= 14.482 %
Fe_2O_3	= 8.217 %
CaO	= 1.325 %
MgO	= 2.134 %
K_2O	= 3.559 %
Na_2O	= 0.538 %
P_2O_5	= 0.533 %
Glühverlust (org. Subst. CO_2, H_2O)	= 12.587 %
SO_3	= Spuren.

V. Mergel von Sieglitzhof, untere Grube Nr. 3.

Angewandte Substanz 0.7785. Das Resultat war nach 12stündiger Einwirkung im Wasserbad folgendes:

	HCl Aufschluss %	Natronkali-Aufschluss %
Rückstand resp.		
SiO_2	68.015	60.672
Al_2O_3	—	13.923
Fe_2O_3	—	7.417
CaO	—	0.891
MgO	—	2.053
K_2O	3.787	—
Na_2O	0.773	—
P_2O_5	—	0.523

Gesamtresultat.

SiO_2	60.672 %
Al_2O_3	= 13.923 %
Fe_2O_3	= 7.417 %
CaO	= 0.891 %
MgO	= 2.053 %
K_2O	3.787 %
Na_2O	0.773 %
P_2O_5	= 0.523 %
Glühverlust (org. Subst. CO_2, H_2O, Hydrat H_2O)	= 9.257 %
SO_3	= Spuren.

VI. Mergel von Sieglitzhof, obere Grube Nr. 1.

0.9165 gr Substanz ergab nach 12stündigem Aufschluss im Wasserbad:

	HCl Aufschluss %	Natronkali-Aufschluss %
Rückstand resp.		
SiO_2	60.660	55.492
Al_2O	—	16.706
Fe_2O_3	—	8.901
CaO	—	2.105
MgO	—	1.495
K_2O	3.006	—
Na_2O	2.049	—
P_2O_5	—	0.601

Gesamtresultat.

SiO_2	= 55.492 %
Al_2O_3	= 16.706 %
Fe_2O_3	= 8.901 %
CaO	2.105 %
MgO	1.495 %
K_2O	3.006 %
Na_2O	= 2.049 %
P_2O_5	= 0.601 %
Glühverlust (org. Subst. CO_2, H_2O etc.)	= 9.271 %
SO_3	= Spuren.

VII. Mergel von Sieglitzhof, obere Grube Nr. 2.

1.0985 gr Substanz wurden bei 100° während 12 Stunden im Rohr erhitzt mit 20 cc HCl. Es ergaben sich folgende Resultate:

	HCl Aufschluss %	Natronkali-Aufschluss %
Rückstand resp.		
SiO_2	66.681	61.835
Al_2O_3	—	18.104
Fe_2O_3	—	5.202
CaO	—	0.414
MgO	—	0.921
K_2O	3.591	—
Na_2O	1.157	—
P_2O_5	—	0.416

Gesamtresultat.

SiO_2	=	61.835 %
Al_2O_3	=	18.104 %
Fe_2O_3	=	5.202 %
CaO	=	0.414 %
MgO	=	0.921 %
K_2O		3.591 %
Na_2O	=	1.157 %
P_2O_5		0.416 %
Glühverlust (org. Subst. CO_2, H_2O, Hydrat H_2O)	=	8.613 %
SO_3		Spuren.

VIII. Mergel von Sieglitzhof. Untergrund der Wiese, ca. 100 m entfernt von der oberen Grube.

0.856 gr Substanz mit 20 cc HCl im Wasserbad 12 Stunden lang behandelt, ergaben:

	HCl Aufschluss %	Natronkali-Aufschluss %
Rückstand resp.		
SiO_2	66.417	62.970
Al_2O_3	—	14.535
Fe_2O_3	—	6.178
CaO	—	0.913
MgO	—	2.157
K_2O	2.199	—
Na_2O	0.757	—
P_2O_5	—	0.270

Gesamtresultat.

SiO_2	=	62.970 %
Al_2O_3	=	14.535 %
Fe_2O_3	=	6.178 %
CaO	=	0.913 %
MgO	=	2.157 %
K_2O	=	2.199 %
Na_2O	=	0.757 %
P_2O_5	=	0.270 %
Glühverlust (org.Subst.CO_2,H_2Oetc.)	=	9.868 %.

Zusammenstellung.

Tabelle A.

Mergel von Malsch.

25.700 % SiO_2.

15 Stunden im Wasserbad bei häufigem Umschütteln			Bei häufigem Schütteln 12 St. im Ölbad 145—175°
Rohr I	Rohr II	Rohr III	Rohr IV
20 cc conc. HCl	20 cc verd. HCl (1 : 1)	20 cc Essigsäure 40 %	20 cc conc. H_2SO_4
Rückstand =			
26.075 %	26.596 %	Einwirkung schwach	27.505 %
Die Rückstände ergaben nach Aufschliessen mit HFl an Fluoriden:			
0.528 %	0.560 %	—	1.288 %

Tabelle B.

Keupermergel vom Burgberg.

60.170 % SiO_2.

	12 St. im Wasserbad bei öfterem Umschütteln	12 St. im Ölbad bei 150° unter öfterem Umschütteln
Rückstand	63.550 %	60.480 %
Das Filtrat des Aufschlusses ergab:		
SiO_2 in HCl gelöst	0.430	0.440
$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$	18.613	21.414
Fe_2O_3	4.561	4.670
CaO	0.630	0.590
MgO	2.62	2.63

Tabelle C.

Mergel III bis VIII

12 Stunden in flachem H_2O Bad liegend, ohne Umschütteln.

Rückstand:

III	IV	V	VI	VII	VIII
63.258	62.001	68.015	60.666	66.681	66.417
Kieselsäure durch Natron-Kali-Aufschluss:					
56.906	56.761	60.672	55.492	61.835	62.970

Zusammenstellung.

Tabelle A.

Mergel von Malsch.

25.700 % SiO_2.

15 Stunden im Wasserbad bei häufigem Umschütteln			Bei häufigem Schütteln 12 St. im Ölbad 145—175°
Rohr I	Rohr II	Rohr III	Rohr IV
20 cc conc. HCl	20 cc verd. HCl (1 : 1)	20 cc Essigsäure 40 %	20 cc conc. H_2SO_4
Rückstand =			
26.075 %	26.596 %	Einwirkung schwach	27.505 %
Die Rückstände ergaben nach Aufschliessen mit HFl an Fluoriden:			
0.528 %	0.560 %	—	1.288 %

Tabelle B.

Keupermergel vom Burgberg.

60.170 % SiO_2.

	12 St. im Wasserbad bei öfterem Umschütteln	12 St. im Ölbad bei 150° unter öfterem Umschütteln
Rückstand	63.550 %	60.480 %
Das Filtrat des Aufschlusses ergab:		
SiO_2 in HCl gelöst	0.430	0.440
$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$	18.613	21.414
Fe_2O_3	4.561	4.670
CaO	0.630	0.590
MgO	2.62	2.63

Tabelle C.

Mergel III bis VIII

12 Stunden in flachem H_2O Bad liegend, ohne Umschütteln.

Rückstand:

III	IV	V	VI	VII	VIII
63.258	62.001	68.015	60.666	66.681	66.417
Kieselsäure durch Natron-Kali-Aufschluss:					
56.906	56.761	60.672	55.492	61.835	62.970

Tabelle D. **Zusammenstellung der Analysen.**

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Malsch	Burgberg	Sieglitzhof untere Grube 1	Sieglitzhof untere Grube 2	Sieglitzhof untere Grube 3	Sieglitzhof obere Grube 1	Sieglitzhof obere Grube 2	Sieglitzhof Untergrund d. Wiese bei oberer Grube
SiO_2	25.700	60.170	56.906	56.761	60.672	55.492	61.835	62.970
Al_2O_3	5.004	18.067	12.796	14.482	13.923	16.706	18.104	14.535
Fe_2O_3	3.630	4.615	7.790	8.217	7.417	8.901	5.202	6.178
CaO	19.321	0.610	2.531	1.325	0.891	2.105	0.414	0.913
MgO	14.430	2.625	3.679	2.134	2.053	1.495	0.921	2.157
K_2O	1.625	3.142	2.602	3.559	3.787	3.006	3.591	2.199
Na_2O	8.827	1.561	0.971	0.538	0.773	2.049	1.157	0.757
P_2O_5	0.728	0.723	0.560	0.533	0.523	0.601	0.416	0.270
Glühverlust (org. Subst. CO_2, H_2O, Hydrat H_2O	—	8.250	11.436	12.587	9.257	9.271	8.613	9.868
SO_3	0.637	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

Aus vorstehenden Tabellen ist folgendes ersichtlich:

Tabelle A zeigt, dass die Einwirkung von conc. H_2SO_4 trotz bedeutend höherer Temperatur eine geringere war als die von Salzsäure.

Conc. Salzsäure erwies sich vorteilhafter als verdünnte.

Nach Tabelle B war die Einwirkung von HCl bei 150° eine gründlichere als im Wasserbad. Die Differenz zwischen dem Rückstand und der direkt bestimmten SiO_2 betrug beim Ölbad 0.31 % und beim H_2O Bad 3.38 %. Aus den übereinstimmenden Resultaten der Eisen-, Kalk- und Magnesia-Bestimmungen in den Filtraten (bei Eisen betrug die Differenz 0.109 %, bei Kalk 0.04 %, bei Magnesia 0.01 %) ist ersichtlich, dass dieselben durch die Salzsäure vollständig gelöst wurden, dass somit der nicht aufgeschlossene Teil auf Rechnung der Thonerde und ev. der Alkalisilikate zu setzen ist. Mitscherlichs Versuche über Aufschliessung von Korund und Alaunstein ergaben nun aber, wie schon erwähnt, dass dieselben, obgleich sie bei niederer Temperatur von Säuren nur wenig angegriffen wurden, bei 200° vollständig gelöst wurden. Die unter Tabelle C aufgeführten Mergel wurden im Wasserbad und zwar ohne Umschütteln aufgeschlossen. Sie ergaben Rückstände von 3.447 bis zu 7.343 %, während der diesen Mergeln vollständig analog zusammengesetzte Mergel 2 in Tab. B einen Rückstand von nur 3.38 % aufweist.

Aus den Differenzen (bis zu 4 %) ist nun zu schliessen, dass infolge Nichtschüttelns bei Aufschluss B die abgeschiedene Kieselsäure durch Umhüllung der Mergelteilchen die Einwirkung der Säure beeinträchtigte.

Entgegen den Erfahrungen Mitscherlichs ist endlich noch zu bemerken, dass bei keinem der von uns ausgeführten Aufschlüsse eine Zertrümmerung des Glases eintrat.

Anschliessend an die von uns ausgeführten Untersuchungen, dürfte es von grösstem Interesse sein, behufs Vergleichs mit unsern Resultaten einige weitere Analysen teils von fränkischen, teils von württembergischen Keupermergeln, sowie von Mergeln aus der Würzburger Trias beizufügen. Es sind dies folgende:

A. Fränkische Keupermergel.

1) Graugrüner Mergel von Grettstatt.*)
2) Roter Mergel von Traustatt.*)
3) Mergel von Erlangen.**)

	1.	2.
Sand, Thon	32.5	44.1
$CaCO_3$	26.5	12.3
$MgCO_3$	13.8	11.3
Al_2O_3	9.9	15.0
Fe_2O_3	11.7	11.2
$CaSO_4$	—	—
H_2O	5.3	5.1
NaCl	Spuren	Spuren

*) Bibra, Journ. f. prakt. Chemie. 1840. — **) Hagemann, Erlangen 1889.

3.

SiO_2		52.907 %
Al_2O_3		22.480 %
Fe_2O_3	=	2.971 %
CaO	=	0.858 %
MgO		1.074 %
K_2O	=	4.114 %
Na_2O	=	4.004 %
$NaCl$	=	0.088 %
P_2O_5	=	Spuren
SO_3	=	0.194 %
H_2O	=	11.275 %
C	=	0.849 %

B. Württembergische Keupermergel.

1) Grünlichgrauer Mergel von Tübingen.*)

2) Braunroter Mergel, Stuttgart, obere Schicht.*)

3) Graugrüner Mergel, Stuttgart, mittlere Schicht.*)

4) Roter Mergel, Stuttgart, untere Schicht.*)

5) Rotgrüner Mergel, äussere Schicht des Tunnel, Heilbronn.**)

6) Dunkler Mergel aus dem Innern des Tunnel, Heilbronn.**)

*) Gmelin, Württemb. naturwissenschaftliche Abhandlungen, Band I, Heft 1.

**) Heller, Württ. Jahreshefte, 1864.

	Tübingen	Stuttgart			Heilbronn	
	1	2	3	4	5	6
Sand, Thon	59.12	87.98	72.40	72.84	46.9	50.6
$CaCO_3$	14.56	6.48	14.90	0.90	4.4	8.6
$MgCO_3$	19.10	7.24	11.96	11.66	31.3	25.5
Al_2O_3	3.92	0.86	0.48	4.40	15.3	13.1
Fe_2O_3	5.4	1.36	0.45 ($FeCO_3$)	13.5		
$CaSO_4$	—	—	—	—	Spuren	0.6
H_2O	—	—	—	—	2.8	1.8
NaCl	—	—	—	—	Spuren	0.5

C. Würzburger Trias. *)

I. Buntsandstein.

1) Mergelbank im Schieferthon von Schweinheim bis Aschaffenburg.

II. Wellenkalk.

2) Mergelschiefer mit einer gelben Dolomitbank.

3) Mergel mit Nyophoria orbicularis.

III. Anhydritgruppe.

4) Glimmeriger Mergel aus dem Klingergraben bei Untervell.

IV. Muschelkalk.

5) Weisser Mergel der Hornsteinbank.

6) Schieferthon mit Ceratites nodosus.

*) Hilger, Berichte aus dem Labor. f. angew. Chemie, Erlangen.

	1	2	3	4	5	6
				HCl unlöslich 55.90 % HCl löslich		
SiO_2	15.847	26.245	12.626	0.512	2.382	2.988
Al_2O_3	5.048	6.124	6.275	1.506	0.615	0.319
Fe_2O_3	1.584 (FeO = 0.381)	20.974	1.571		1.280	0.750
$CaCO_3$	48.197	30.560	68.136	39.331	86.912	91.662
$MgCO_3$	22.448	16.240	1.946	0.564	2.104	1.948
$CaSO_4$	0.368	—	1.361	—	0.170	—
$Ca_3(PO_4)_2$	1.301 (ber. auf P_2O_5 0.595)	—	0.796 (ber. auf P_2O_5 0.364)	P_2O_5 0.004	0.257 (ber. auf P_2O_5 0.117)	0.240 (= 0.110 P_2O_5)
				Cl		
NaCl	0.720	—	0.077	0.001	0.020	0.211
K_2O	8.861	0.043	2.230	—	0.244	0.401
Na_2O	0.337	0.024	1.181	—	1.036	0.534
H_2O	2.470	—	2.872	1.652	1.891	1.390
CaO	—	—	1.051	—	—	0.007

Betrachten wir zunächst die von uns gefundenen Resultate auf Seite 24, Tabelle D (II bis VII), für sich, so finden wir, dass die Keupermergel Erlangens (Burgberg, Sieglitzhof) unter sich in Beziehung auf ihre Zusammensetzung sehr grosse Ähnlichkeit zeigen. Wir sehen ferner, dass sich dieselben durch einen sehr hohen Thongehalt auszeichnen, kohlensaurer Kalk und Magnesia sind in ihnen in annähernd gleichen Mengen enthalten, doch ist der Gehalt an Kalk und Magnesia ein geringerer. Da-

gegen ist der Gehalt an Phosphorsäure und Alkalien, speziell Kali, als ein hoher zu verzeichnen. Wir können dieselben ausgesprochene Thonmergel nennen. Zu ihnen gesellt sich ferner in jeder Hinsicht der in Tab. A, Seite 22, aufgeführte Mergel von Erlangen. Abweichend von letzteren verhalten sich die beiden fränkischen Keupermergel aus Grettstatt und Traustatt. Bei ihnen nimmt einerseits der Thongehalt ab, andrerseits steigt bei ihnen der Gehalt an kohlensaurem Kalk und Magnesia schon bis zu 26.5 resp. 13.80 Prozent. Natron ist nur spurenweise vorhanden. Kali und Phosphorsäure sind in den Analysen nicht berücksichtigt. Wir können die Mergel von Grettstatt und Traustatt einerseits Kalkmergel, andrerseits auch dolomitische Mergel nennen. Von den Keupermergeln Württembergs nähern sich den Mergeln von Erlangen am meisten die Mergel von Stuttgart. Sie besitzen gleichfalls einen sehr hohen Thongehalt. Die Menge des Kalkes ist zum Teil ebenfalls gering, auf der andern Seite ist sodann schon eine Zunahme des Magnesiagehaltes zu bemerken. Nach Stuttgart kommt der Mergel von Tübingen mit einem Gehalt von 14.56 % kohlensaurem Kalk und 19.10 % kohlensaurer Magnesia. Die Magnesia nimmt also hier ebenfalls zu. Bei den Mergeln von Heilbronn nähert sich der Kalkgehalt ebenfalls wieder dem der Erlanger Mergel, der Magnesiagehalt dagegen wächst in ihnen bis zu 31.30 %. Sie sind also ausgesprochene dolomitische Mergel.

Im Gegensatz zu den von uns verzeichneten Keupermergeln stehen die Mergel aus der Würzburger Trias Sie zeigen einerseits einen sehr geringen Gehalt an Thon, andrerseits aber sind sie sehr reich an kohlensaurem Kalk (bis zu 91.66 %). Die kohlensaure Magnesia schwankt bei ihnen zwischen 22.44 % und 0.56 %. Bezüglich ihrer Phosphorsäure und Alkalien nähern sie sich dagegen wieder den Keupermergeln von Erlangen, der Kaligehalt steigt sogar in einem Falle bis zu 8.86 %.

Gyps ist sowohl bei den Keupermergeln als bei den Mergeln aus der Trias kaum vertreten.

Im folgenden gestatten wir uns, einige wenige Worte über die Verwendung der Mergel, speziell aber der Keupermergel aus der Gegend von Erlangen zu landwirtschaftlichen Zwecken und zwar ebenfalls wieder in hiesiger Gegend.

Die Eigenschaft eines Ackerbodens ist wesentlich von der mechanischen Beschaffenheit seiner Teile, sowie von der chemischen Natur derselben abhängig. Je feiner die Teile eines Bodens sind, d. h. je mehr thonige Substanz er enthält, desto grösser ist seine wasserhaltende Kraft und seine Undurchlässigkeit für Wasser. Von dem Thon hängt ferner die Cohärenz eines Bodens, die Absorptionsfähigkeit desselben für Gase und Flüssigkeiten etc. ab. Ebenso wird die Wärme eines Bodens nicht allein durch die klimatischen Verhältnisse, sondern auch durch die physikalischen Eigenschaften desselben bedingt.

Die hauptsächlichsten Bodenkonstituenten sind der Sand, Thon resp. Mergel und der Humus. Zahlreiche Untersuchungen in agrikulturchemischer Beziehung, auf die wir jedoch hier nicht eingehen werden, haben ergeben, von welch' grossem Werte für einen Boden sein Gehalt an Thon ist. Wie schon oben bemerkt, zeichnen sich die in hiesiger Gegend sehr häufig auftretenden Keupermergel durch einen sehr hohen Gehalt an Thon und feinst verteilter Kieselsäure aus. Zieht man ferner in Betracht, dass die hiesige Gegend, wie überhaupt die Gegenden der Keuperformation mit Sand mehr als gesegnet sind, dass ferner der Sand als Bodenkonstituent für die Landwirtschaft nichts weniger als geeignet ist, so ist sofort ersichtlich, welch' ungeheuern Wert für die landwirtschaftliche Entwicklung der hiesigen Gegend eine rationelle Verbesserung des Bodens besitzt. Wenn wir ferner berücksichtigen, welchen grossen Wert diese Mergel durch ihren grossen Gehalt an Kalisalzen, Phosphorsäure etc. als Pflanzendünger besitzen, so können wir nicht energisch genug für deren Verwendung als Bodenverbesserungsmaterial einerseits und als Pflanzendünger andrerseits eintreten.

Auf Grund der von uns ausgeführten Untersuchungen kommen wir zum Schlusse: dass bei der Analyse der Kalk- und Thon-Mergel die Aufschliessung mit concentrierter Salzsäure (30 %) im zugeschmolzenen Rohr mit Erfolg anzuwenden ist, und zwar ist das Verfahren folgendes:

1 bis 1.5 Gramm Substanz werden in einem nach dem Zuschmelzen ungefähr 35 cc Flüssigkeit fassenden Glasrohr aus Kaliglas mit 20 cc Salzsäure (30 %) im Ölbad bei 200 ° unter öfteren Umschütteln derart erhitzt, dass das Glasrohr zu zwei Dritteln im Ölbad steht. Das Glasrohr wird sodann nach dem Erkalten geöffnet, Flüssigkeit und Rückstand in eine Porzellanschale herausgespült und mit Wasser verdünnt. Hierauf wird der Rückstand auf ein Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einem zuvor gewogenen Platintiegel geglüht und gewogen. Nach dem Wägen wird der Rückstand mit Flusssäure und Salzsäure aufgeschlossen und die so erhaltenen Chloride nochmals gewogen. Die mit verdünnter Salzsäure aufgenommenen Chloride werden nun mit dem ursprünglichen Filtrat vereinigt und das Ganze in zwei gleiche Teile (a und b) geteilt.

In dem Teile a wird sodann nach vorsichtiger Neutralisation mittelst Ammoniak die Gesamtmenge von Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure durch Glühen und Wägen bestimmt. Aus dem geglühten Rückstand wird die Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Auslaugen mit heissem Wasser und Abfiltrieren als phosphorsaures Natron aufgenommen und als pyraphosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Im Filtrat des Thonerde-Eisen-Phosphorsäure-Niederschlags werden dann der Kalk, die Magnesia und die Schwefelsäure auf bekannte Weise bestimmt.

Im Teile b werden ebenfalls durch Ammoniak Thonerde, Eisen und Phosphorsäure ausgefällt und ausgewaschen, der Rückstand auf dem Filter sodann mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure reduciert und behufs Bestimmung von Eisen mit Kaliumpermanganat titriert. Im Filtrat des Niederschlags von Thonerde und Eisen und Phosphorsäure werden hierauf Kalk und Magnesia ausgeschieden und die Alkalien nach der schon früher angegebenen Methode bestimmt.

Bei Berechnung der Analyse werden die nach dem Aufschluss mit Flusssäure erhaltenen Chloride auf Thonerde (Al_2O_3) umgerechnet und letztere von dem ursprünglichen beim Aufschluss im Glasrohr erhaltenen Rückstand abgezogen. Die Differenz ergiebt die Kieselsäure.